

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-64349

(43)公開日 平成7年(1995)3月10日

(51)IntCl <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 13/08				
9/083				
9/08				

G 0 3 G 13/ 08 Z

9/ 08 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-232270

(22)出願日 平成5年(1993)8月26日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 久木元 力

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 浦和 茂登男

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 一成分磁性現像剤及び画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 高解像、高精細再現性の画像形成を達成し得る一成分磁性現像剤を提供する。

【構成】 少なくとも結着樹脂と磁性粉と黒色酸化チタンを含有するトナー粒子に疎水性ケイ酸微粉体を添加した一成分磁性現像剤であって、重量平均粒径が4～10  $\mu$ m、磁性体量が結着樹脂100重量部に対し5～60重量部、黒色酸化チタン量が0.2～20重量部、磁性現像剤の鉄粉に対する二成分トリボの絶対値 $|Qd|$ が $100 \geq |Qd| \geq 40 \mu c/g$ であることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と磁性粉と黒色酸化チタンを含有するトナー粒子に疎水性ケイ酸微粉体を添加した一成分磁性現像剤において、重量平均粒径が4～10 $\mu$ m、磁性体量が結着樹脂100重量部に対し5～60重量部、黒色酸化チタン量が0.2～20重量部であり、該磁性現像剤の鉄粉に対する二成分トリボの絶対値を|Qd|とした時、

$$100 \geq |Qd| \geq 40 \mu c/g$$

であることを特徴とする一成分磁性現像剤。

【請求項2】 感光体と現像剤層を担持する現像剤担持体とを対向させ現像を行う画像形成方法において、該現像剤に請求項1に記載の一成分磁性現像剤を用い、かつ、該現像剤担持体が導電性微粒子を含有する樹脂層で被覆されており、該現像剤担持体上吸引法によるトリボの絶対値を|Qm|とした時、

$$1.5 \geq |Qd|/|Qm| \geq 2.5$$

であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 前記現像剤担持体には、該現像剤担持体上の現像剤を規制する部材が現像剤を介して当接されていることを特徴とする請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記感光体には、転写時に転写部材が転写材を介して当接されていることを特徴とする請求項2又は3に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる絶縁性の磁性現像剤及び該現像剤を用いた画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤で現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材に現像剤像を転写した後、熱・圧力等により転写材上に現像剤画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にプリンターやファクシミリ等多数になってきている。特にプリンターやファクシミリでは、複写装置部分を小さくする必要がある為、一成分現像剤を用いた現像装置が使用される事が多い。

【0004】一成分現像方式は二成分現像方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子を用いない為、現像装置自体を小型化・軽量化できる。

【0005】さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要がある為、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならない為、やはり小

2

さく軽く出来るため好ましい。このような一成分現像方式に用いられる一成分現像剤は、トナー中に磁性体を比較的多量に含有されている。

【0006】また、複写機に於てはより高速、安定化の方向が常に望まれている。特に中～高速機では二成分現像方式が主流である。これは、このようにある程度大きな機械であると、現像装置の大きさや重さの問題よりも、高速での長期間の使用に対する複写画像の安定性が重要となってくるからである。一般に、二成分現像方式のトナーはカーボンブラック等により着色し、他はほとんど結着樹脂から成り立っている。

【0007】そのため、トナー粒子は軽くまた静電気力以外にキャリア粒子に付着する力がないので、特に高速での現像ではトナーの飛散を招き、長期の使用で光学レンズや原稿ガラス、搬送部等の汚れを生じ、複写画像の安定性を損なうことがある。そこでトナー中に磁性体を含有させ、トナーを重くすると共に、磁性キャリア粒子に静電気力以外に磁気力でも付着するようにして、トナー飛散を防止した現像剤も実用化されている。以上のように、磁性体を含有するトナーはますます重要性を増している。

【0008】また、プリンター装置はLED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来240、300dpiであったものが400、600、800dpiとなってきた。従って現像方式もこれにともなうより高精細化が要求されてきている。また、複写機に於ても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきており、特開平1-112253号公報、特開平2-284158号公報などでは粒径の小さいトナーが提案されている。

【0009】また、表面に黒色酸化チタンを外部添加した磁性現像剤が特開昭60-142354号公報において提案されているが、抵抗が下がりすぎるため好ましくない。

【0010】加えて最近では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した一次帯電及び転写プロセスから、帯電ローラーを用いた一次帯電及び転写プロセスが主流となりつつある。

【0011】具体的には、帯電部材である導電性ローラに電圧を印加して、該ローラを被帯電体である感光体に接触させて感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。例えば、特公昭50-13661号公報に於ては芯金にナイロン又はポリウレタンゴムからなる誘電体を被覆したローラを使うことによって感光紙を帯電する時に低電圧印加を可能にしている。

【0012】また特開昭59-46664号公報に於て

3

は回転円筒状、無端ベルト状等無端状に走行する静電荷像保持体を使用し、バイアスを印加した転写装置をこれに圧接して、これら両者間に転写材を通過させて静電荷像保持体側の現像剤像を転写材上に転写するように構成したものが既に提案されている。

【0013】しかしながら、このようなコロナ放電を用いない転写方式においては、転写部材が転写時に紙などの転写材を介して感光体に当接されるため、感光体上に形成された現像剤像を転写材へ転写する際に現像剤像が圧接され、部分的な転写不良が生じる所謂転写中抜けの問題などがある。

【0014】また、一次帯電ローラーを用いた帯電方式では、クリーナーをすり抜けたわずかな現像剤が帯電ローラーに付着し、感光体に圧接されるため、感光体への現像剤融着を発生しやすい。

【0015】これらの問題は、先に述べた高解像・高精細画像を得るために改善されねばならない問題である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的とするところは、

① 原稿に忠実、信号に忠実、即ち潜像に忠実な高解像・高精細再現性の磁性現像剤及び画像形成方法を提供すること、

② コロナ帯電を使用しない複写プロセスに於ても、転写中抜けの現象が無い、又はこれらの現象が抑制される磁性現像剤及び画像形成方法を提供すること、

③多数枚の画出しにおいても、感光体への現像剤融着の発生しない磁性現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的は、少なくとも結着樹脂と磁性粉と黒色酸化チタンを含有するトナー粒子に疎水性ケイ酸微粉体を添加した一成分磁性現像剤において、重量平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ 、磁性体量が結着樹脂100重量部に対し $5\sim 60$ 重量部、黒色酸化チタン量が $0.2\sim 20$ 重量部であり、該磁性現像剤の二成分トリボの絶対値を $|Q_d|$ としたとき、 $100\geq |Q_d|\geq 40\mu\text{c/g}$ である一成分磁性現像剤によって達成されることを見いだした。

【0018】また、感光体と現像剤層を担持する現像剤担持体とを対向させ現像を行う画像形成方法において、該現像剤として上記の現像剤を用いるとともに、該現像剤担持体が導電性微粒子を含有する樹脂層で被覆され、該現像剤担持体上吸引法によるトリボの絶対値を $|Q_m|$ とした時、好ましくは

$$15\geq |Q_d|/|Q_m|\geq 2.5$$

より好ましくは $14\geq |Q_d|/|Q_m|\geq 3.5$ である。

【0019】本発明における $Q_d$ 、 $Q_m$ の測定法を図2の摩擦帯電量測定装置を用いて説明する。

4

【0020】 $Q_d$ の測定については、まずキャリアとしてEFV200/300（パウダーテック社製）を用い、キャリア9.5gに現像剤0.5gを加えた混合物を50～100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ50回手で振盪する。

【0021】次いで、 $23^\circ\text{C}$ /相対湿度60%環境下にて、底に500メッシュのスクリーン23のある金属製の測定容器22に前記混合物1.0～1.2gを入れ、金属製のフタ24をする。この時の測定容器22全体の重量を秤り $W_1(\text{g})$ とする。次に、吸引機21（測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体）に於て、吸引口27から吸引し、風量調節弁26を調節して真空計25の圧力を $250\text{mmHg}$ とする。

【0022】この状態で1分間吸引を行ない、現像剤を吸引除去する。この時の電位計29の電位を $V(\text{ボルト})$ とする。ここで28はコンデンサーであり、容量を $C(\mu\text{F})$ とする。また、吸引後の測定容器22全体の重量を秤り $W_2(\text{g})$ とする。この現像剤の摩擦帯電量 $Q_d(\mu\text{c/g})$ は下式の如く計算される。

$$Q_d = CV / (W_1 - W_2)$$

【0023】 $Q_m$ の測定については、500メッシュスクリーンの替わりに円筒紙を有する測定容器を用い、金属製フタ24の替わりに現像剤担持体表面の形状に沿った金属製の吸引口を取付け、現像剤担持体表面上の現像剤層を過不足無く様に吸引できるように吸引圧を調整し現像剤を吸引する。この時吸引された現像剤重量を $M(\text{g})$ として、

$$Q_m = CV / M$$

により計算される。

【0024】本発明に係る磁性現像剤に於て、重量平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ （好ましくは $4.5\sim 9\mu\text{m}$ ）、磁性体量が結着樹脂100重量部に対し $5\sim 60$ 重量部（好ましくは $15\sim 45$ 重量部）、黒色酸化チタンが $0.2\sim 20$ 重量部（好ましくは $2\sim 10$ 重量部）であり、前述の $Q_d$ 及び $Q_m$ が

$$100\geq |Q_d|\geq 40\mu\text{c/g},$$

$$15\geq |Q_d|/|Q_m|\geq 2.5 \text{ (好ましくは } 14\geq |Q_d|/|Q_m|\geq 3.5 \text{)}$$

である磁性現像剤及びこれを用いた画像形成方法により高解像・高精細が達成される事や、転写中抜けに対して効果を示す理由は明確ではないが、本発明に於ては、  
① 現像剤担持体上の現像剤粒子の適切な静電的凝集力、及び現像剤担持体への適切な付着力による現像剤粒子の静電潜像への忠実な移動、  
② 転写材/磁性現像剤/感光体の3者が存在する転写部位に於て転写材～磁性現像剤～感光体3者間の静電的付着力のバランスがうまくとられる事、に因るものと思われる。

【0025】本発明において $|Q_d|$ が $100\mu\text{c/g}$ を超える場合は複写/プリントに於て画像濃度が低い傾

5

向にあり、また $|Q_d|$ が $40\mu\text{C/g}$ 未満、 $|Q_d|/|Q_m|$ が1.5を超えるか2.5未満では上記①、②の関係が崩れるため現像率が低下し、さらに転写中抜けが発生しやすい傾向となった。

【0026】また、本発明の磁性現像剤使用による前述した効果は、曲率半径が50mm以下の感光体と、曲率半径20mm以下の現像剤担持体と、曲率半径30mm以下の転写部材との組み合わせにおいて特に良好に発揮される。これは、現像領域、転写領域ともに狭くなることで現像、転写に係わる現像剤物性の影響が大きくなることに起因していると考えられる。

【0027】本発明の磁性現像剤に含有される黒色酸化チタンが結着樹脂100重量部に対し0.2重量部未満であると、多数枚の連続画出しで感光体への現像剤融着が発生しやすい。

【0028】これは、粒径が小さく、磁性体量の少ない本発明に係るトナーにおいては、感光体に対する研磨力が小さくなり、この研磨力を黒色酸化チタンで補っていることに起因する。

【0029】また、黒色酸化チタンが20重量部を超えると、 $|Q_d| \geq 40\mu\text{C/g}$ が維持できず、転写中抜けを悪化させる。

【0030】かかる黒色酸化チタンは、白色顔料である二酸化チタンを還元して得られるもので、Ti元素含量が60wt%以上、比抵抗 $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものが好ましい。

【0031】また、透過型電子顕微鏡写真から求めた一次粒子の平均粒径は0.03~0.2 $\mu\text{m}$ であることが現像剤への分散の関係上好ましい。

【0032】本発明の現像剤に含有される磁性体量が結着樹脂100重量部に対し5重量部未満では、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる。また、60重量部を超えると転写中抜けが生じやすい。

【0033】また、本発明の現像剤の重量平均粒径が4 $\mu\text{m}$ 未満であると現像剤の凝集が著しくなりハンドリングに問題が生じる。また、10 $\mu\text{m}$ を超えると100 $\mu\text{m}$ 以下のドット潜像または細線の再現が充分でない。

【0034】また、本発明に用いる現像剤担持体の表面粗さはJIS中心線平均粗さ(Ra)で0.2~1.5 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが0.2 $\mu\text{m}$ 未満では現像剤担持体上の帯電量 $Q_m$ が高くなり、 $1.5 \geq |Q_d|/|Q_m| \geq 2.5$ が満足できなくなり、現像性が不十分となる。Raが1.5 $\mu\text{m}$ を超えると、現像剤担持体上の現像剤コート層にむらが生じ、画像上で濃度むらとなる。

【0035】現像剤担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、導電性酸化亜鉛等導電性金属酸化物及び金属複酸化物、などが単独もしくは2つ以上好ましく用い

6

れる。また、該導電性微粒子が分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂など公知の樹脂が用いられる。特に熱硬化性の樹脂が好ましい。

【0036】また本発明の現像剤は、現像剤担持体上の現像剤を介して現像剤担持体に当接されている部材によって規制されることが、現像剤を均一帯電させる観点から好ましい。

【0037】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。

【0038】また、架橋されたスチレン系共重合体も好ましい結着樹脂である。

【0039】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビ

7

ニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0040】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

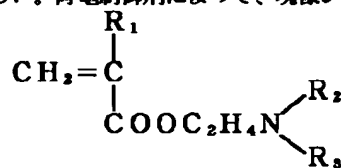
【0041】本発明に係るトナーは必要に応じて着色剤を用いても構わない。

【0042】本発明に使用される着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等従来公知の染料を単独或いは混合して使用し得る。

【0043】本発明に係る磁性トナーに含有される磁性微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライトなどの合金や化合物が使用できる。磁性体の飽和磁化 $\sigma_s$ は1Kエルステッド下で20~100emu/g、特に30~70emu/gが好ましい。

【0044】これらの磁性微粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは1~20m<sup>2</sup>/g、特に2.5~12m<sup>2</sup>/g、さらにモース硬度が5~7の磁性粉が好ましい。

【0045】本発明の現像剤には荷電制御剤を現像剤粒子に配合（内添）、または現像剤粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像シ\*



[R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>]

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> : 置換または未置換のアルキル基（好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>）]

【0052】で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用を※50

8

\*システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとするのが可能である。

【0046】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0047】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0048】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0049】例えばニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0050】また、一般式

【0051】

【化1】

※も有する。

【0053】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4μm以下（更には3μm以下）が好まし

い。

【0054】トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1乃至20重量部（更には0.2乃至10重量部）用いることが好ましい。

【0055】また、本発明の現像剤には、疎水化されたケイ酸微粉体を添加して用いられ、かかるケイ酸微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0056】また、乾式シリカにおいては製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。その粒径は平均の一次粒径として、0.001～2 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが望ましく、特に好ましくは、0.002～0.2 $\mu\text{m}$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。また、疎水化処理は従来公知のシランカップリング剤、シリコンオイル等の疎水化処理剤及び方法が用いられる。

【0057】本発明の現像剤には、実質的な悪影響を与えない限りにおいて、さらに他の添加剤、例えば定着助剤（例えば低分子量ポリエチレンなど）、あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等を加えても良い。

【0058】トナーの重量平均粒径（ $D_4$ ）は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

\*【0059】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC-9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg（粒子数として約3万～約30万個）加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100 $\mu\text{m}$ アパチャーを用いて、個数を基準として2～40 $\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、2～40 $\mu\text{m}$ の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均径（ $D_4$ ）（各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めた。

【0060】本発明に係るトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させてトナーを得る重合法トナー製造法等、それぞれの方法が応用できる。

【0061】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0062】尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

\* 【0063】製造例1

スチレン- <i>n</i> -ブチルアクリレート共重合体 (共重合重量比8:2、 $M_w=26$ 万)	100部
磁性酸化鉄 (BET値6.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=65.6\text{emu/g}$ )	30部
負荷電制御剤（モノアゾ染料系鉄錯体）	2部
低分子量ポリプロピレン（ $M_w=6000$ ）	3部
黒色酸化チタン（比抵抗 $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、Ti含量66wt%）	5部

【0064】上記混合物を、140℃に加熱された2軸エクストルーダーで熔融混練し、混練物を冷却した後ハ

ンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉

※ 【0065】製造例2

※

スチレン-2エチルヘキシルアクリレート	100部
-マレイン酸- <i>n</i> -ブチルハーフエステル共重合体 (共重合重量比7:2:1、 $M_w=22$ 万)	
磁性酸化鉄 (BET値6.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=65.6\text{emu/g}$ )	40部
負荷電制御剤（モノアゾ染料系クロム錯体）	0.5部
低分子量ポリプロピレン（ $M_w=6000$ ）	3部

11	12
黒色酸化チタン(比抵抗 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , Ti含量62wt%)	5部
【0066】上記成分を、製造例1と同様にして重量平均粒径(D <sub>4</sub> )5.5 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(I)*I)を得た。	
均粒径(D <sub>4</sub> )5.5 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(I)*【0067】製造例3	
スチレン-nブチルアクリレート	100部
(共重合重量比7.5:2.5、Mw=29万)	
磁性酸化鉄	15部
(BET値 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=98.5\text{emu/g}$ )	
負荷電制御剤(モノアゾ染料系鉄錯体)	1部
低分子量ポリプロピレン(Mw=6000)	6部
カーボンブラック	5部
黒色酸化チタン(比抵抗 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , Ti含量66wt%)	10部
上記成分を、製造例1と同様にして重量平均粒径(D <sub>4</sub> )7.5 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(III)を※【0068】製造例4	
スチレン-nブチルアクリレート共重合体	100部
(共重合重量比7.5:2.5、Mw=29万)	
磁性酸化鉄	50部
(BET値 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=65.6\text{emu/g}$ )	
正荷電制御剤(トリフェニルメタンレーキ顔料)	2部
ステアリン酸アルミ化合物	1部
黒色酸化チタン(比抵抗 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , Ti含量66wt%)	5部
低分子量ポリプロピレン(Mw=6000)	3部
上記成分を、製造例1と同様にして重量平均粒径(D <sub>4</sub> )8.5 $\mu\text{m}$ の正帯電性磁性トナー(IV)を得★【0069】製造例5	
スチレン-nブチルアクリレート	100部
(共重合重量比7.5:2.5、Mw=29万)	
磁性酸化鉄	65部
(BET値 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=65.6\text{emu/g}$ )	
負荷電制御剤(モノアゾ系鉄錯体)	0.5部
低分子量ポリプロピレン(Mw=6000)	3部
【0070】上記成分を、製造例1と同様にして重量平均粒径(D <sub>4</sub> )7.5 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(V)☆【0071】製造例6	
スチレン-nブチルアクリレート	100部
(共重合重量比7.5:2.5、Mw=29万)	
磁性酸化鉄	65部
(BET値 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\sigma_s=65.6\text{emu/g}$ )	
負荷電制御剤(モノアゾ系鉄錯体)	0.5部
低分子量ポリプロピレン(Mw=6000)	3部
【0072】上記成分を、製造例1と同様にして重量平均粒径(D <sub>4</sub> )12.0 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(V◆)◆I)を得た。	
均粒径(D <sub>4</sub> )12.0 $\mu\text{m}$ の負帯電性磁性トナー(V◆)◆【0073】(実施例1)	
製造例1の負帯電性磁性トナー(I)	100部
疎水性シリカ微粉体	0.7部
(ヘキサメチルジシラザン処理BET値 $200\text{m}^2/\text{g}$ )	
上記混合物を、ヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。	
【0074】また、現像剤担持体として下記の構成の層厚約7 $\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ(Ra)0.8 $\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面が鏡面である直径16 $\phi$ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを作成した。	
【0075】フェノール樹脂	100部
*グラファイト(粒径約7 $\mu\text{m}$ )	90部
カーボンブラック	10部
【0076】該現像剤を用いて、市販の感光体に当接した帯電部材、転写部材及び現像剤担持体に当接した現像剤規制部材を有する画像形成装置(ヒューレットパカード社製レーザージェットIIISI)の現像器の現像スリーブを上記現像スリーブに交換した画像形成装置にて、23℃65%RH環境下8000枚の連続画出しを	

13

行なった。その結果、図1(a)に示したような転写中抜けの無い、また画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。また8000枚後においても、感光体上へのトナー融着に起因するベタ黒画像上の白ボチは見られな\*

製造例2の負帯電性磁性トナー(II)

疎水性シリカ微粉体

(ヘキサメチルジシラザン処理BET値250m<sup>2</sup>/g)

【0078】上記混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。該現像剤を使用し実施例1と同様に画出したところ転写中抜け、現像剤飛び散りの無い良好な画像が得られた。また8000枚後においても、感光体上へのトナー融着に起因するベタ黒画像上の白ボチは見※

製造例3の負帯電性磁性トナー(III)

疎水性シリカ微粉体

(ヘキサメチルジシラザン処理BET値250m<sup>2</sup>/g)

【0080】上記混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。該現像剤を使用し実施例1と同様に画出したところ転写中抜け、現像剤飛び散りの無い良好な画像が得られた。また8000枚後においても、感光体上へのトナー融着に起因するベタ黒画像上の白ボチは見★20

製造例4の正帯電性磁性トナー(IV)

疎水性シリカ微粉体

(アミノ変成シリコーンオイル処理BET値200m<sup>2</sup>/g)

【0082】上記混合物を、ヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。該現像剤を用いて、感光体に当接した帯電部材、転写部材及びトナー担持体に当接したトナー規制部材を有する画像形成装置(キヤノン社製FC330)にて、23℃65%RH環境下トナーを補給しながら8000枚の連続画出しを行なった。その結果、わずかな転写中抜けが認められたが実用上問題の無いレベル☆30

製造例5の負帯電性磁性トナー(V)

疎水性シリカ微粉体

(ヘキサメチルジシラザン処理BET値200m<sup>2</sup>/g)

【0084】上記混合物を、ヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。該現像剤を用いて画像形成装置(ヒューレットパッカード社製レーザージェットIIISi)にて、23℃65%RH環境下8000枚の連続画出しを行なった。その結果、図1(b)に示したような転写中抜けが発生した。また8000枚後のベタ黒画像上に◆

製造例6の負帯電性磁性トナー(VI)

疎水性シリカ微粉体

(ヘキサメチルジシラザン処理BET値200m<sup>2</sup>/g)

【0086】上記混合物を、ヘンシェルミキサーで混合し現像剤とした。該現像剤を用いて実施例1と同様に画出しを行なった。その結果、図1(b)に示したような転写中抜けが発生した。また8000枚後のベタ黒画像上には多数の白ボチが見られた。また80μmの1ドット潜像の現像において解像せず飛び散りとなって現像され、ドットとは言えない状態であった。この時|Qd|=13.5μc/g、|Qd|/|Qm|=2.2であ\*50

14

\*かった。また、80μmの1ドット潜像の解像も充分であった。この時、|Qd|=55.3μc/g、|Qd|/|Qm|=3.5であった。

【0077】(実施例2)

100部

1.5部

※られなかった。また、80μmの1ドット潜像の解像も充分であった。この時、|Qd|=70.9μc/g、|Qd|/|Qm|=4.6であった。

【0079】(実施例3)

100部

1.3部

★られなかった。また、80μmの1ドット潜像の解像もドット周辺に若干の飛び散りが見られたものの充分であった。この時、|Qd|=80.4μc/g、|Qd|/|Qm|=7.4であった。

【0081】(実施例4)

100部

0.7部

☆であった。また8000枚後においても感光体上へのトナー融着に起因するベタ白画像上の黒ボチは見られなかった。また画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。この時、|Qd|=53.5μc/g、|Qd|/|Qm|=3.9であった。

【0083】(比較例1)

100部

0.6部

◆は多数の白ボチが見られた。また80μmの1ドット潜像の現像において飛び散りが認められた。この時|Qd|=33.5μc/g、|Qd|/|Qm|=2.4であった。

【0085】(比較例2)

100部

0.4部

\*った。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように本発明の磁性現像剤によれば、転写中抜けや飛び散りの無い高解像、高精細再現性の高品質な画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】画像状態を示す模式図である。

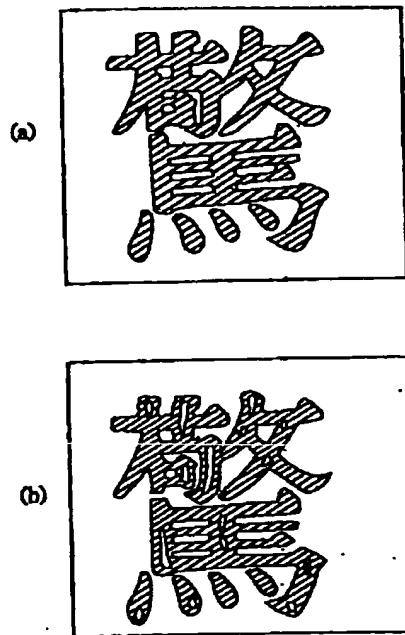
【図2】摩擦帯電量測定装置の説明図である。



## 【符号の説明】

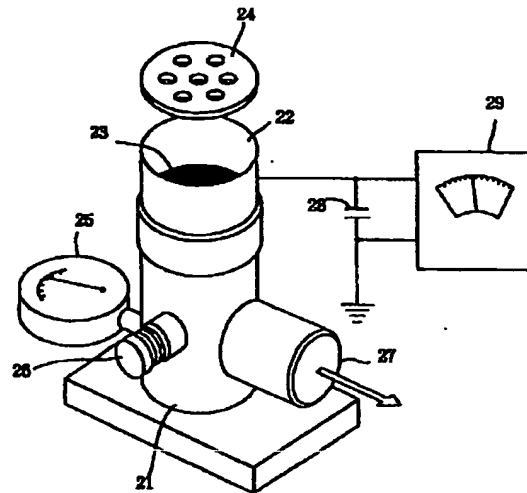
- 21 吸引機  
22 測定容器  
23 スクリーン  
24 フタ

【図1】



- 25 真空計  
26 風量調節弁  
27 吸引口  
28 コンデンサー  
29 電位計

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 13/09

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 6 8

3 7 5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-064349**

(43)Date of publication of application : **10.03.1995**

---

(51)Int.Cl.

G03G 13/08  
G03G 9/083  
G03G 9/08  
G03G 13/09

---

(21)Application number : **05-232270**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **26.08.1993**

(72)Inventor : **YOSHIDA SATOSHI**

**KUKIMOTO TSUTOMU**

**URAWA MOTOO**

---

**(54) ONE COMPONENT MAGNETIC DEVELOPING AND IMAGE FORMING METHOD**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an one component magnetic developer capable of forming an image with high resolution and high precision reproducibility.

CONSTITUTION: The one component magnet developer is obtained by adding a hydrophobic silicic acid fine powder into toner particles containing at least a binding resin, a magnetic powder and a black titanium oxide and is 4-10 $\mu$ m weight average particle diameter, contains 5-60 pts.wt. magnetic material and 0.2-20 pts.wt. black titanium oxide per 100 pts.wt. binding resin and is  $100 \geq \overline{Qd} \geq 40 \mu\text{c/g}$  in the absolute value  $\overline{Qd}$  of two component tribo of the magnetic developer per that of iron powder.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3108842

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the 1 component magnetism developer which added hydrophobic silicic-acid pulverized coal to the toner particle which contains binding resin, magnetic powder, and black titanium oxide at least 4-10 micrometers and the amount of magnetic substance receive [ weighted mean particle size ] the binding resin 100 weight section. 5 - 60 weight section, The 1 component magnetism developer characterized by for the amount of black titanium oxide being 0.2 - 20 weight section, and being 100  $\geq |Qd| \geq 40 \text{ microc/g}$  when the absolute value of 2 component TORIBO to the iron powder of this magnetic developer is made into  $|Qd|$ .

[Claim 2] The image formation approach characterized by being 15  $\geq |Qd|/|Qm| \geq 2.5$  when it is covered with the resin layer in which a 1 component magnetism developer according to claim 1 is used for this developer, and this developer support contains a conductive particle in the image formation approach of developing negatives by making a photo conductor and the developer support which supports a developer layer countering and the absolute value of TORIBO by this developer support top suction method is made into  $|Qm|$ .

[Claim 3] The image formation approach according to claim 2 characterized by the member which regulates the developer on this developer support being contacted through a developer by said developer support.

[Claim 4] The image formation approach according to claim 2 or 3 characterized by the imprint member being contacted through imprint material by said photo conductor at the time of an imprint.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the image formation approach using the magnetic insulating developer and this insulating developer which are used for a xerography, an electrostatic recording method, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many approaches are conventionally learned as a xerography, after generally use the photoconductivity matter, forming an electric latent image on a photo conductor with various means, developing negatives with a developer, using this latent image as a visible image subsequently and imprinting a developer image to imprint material, such as paper, if needed, a developer image is established on imprint material with heat, a pressure, etc., and a duplication is obtained.

[0003] In recent years, the device using a xerography is becoming a large number, such as a printer and facsimile, in addition to the conventional copying machine. Since it is necessary especially to make a reproducing-unit part small by the printer or facsimile, the developer using a 1 component developer is used in many cases.

[0004] Since a 1 component development method does not use carrier particles, such as a glass bead and iron powder, like a 2 component development method, it can carry out [ a miniaturization and lightweight ]-izing of the developer itself.

[0005] Furthermore, since a 2 component development method needs to keep the concentration of the toner in a carrier constant, the equipment which detects toner concentration and supplies the toner of an initial complement is required for it. Therefore, a developer becomes heavy greatly also here. Since such equipment is not needed and it can do lightly small too in a 1 component development method, it is desirable. The 1 component developer used for such a 1 component development method contains the magnetic substance comparatively so much in the toner.

[0006] Moreover, in the copying machine, the high speed and the direction of stabilization are always desired. In an inside - high-speed machine, a 2 component development method is especially in use. This is because the stability of a copy image [ as opposed to / that it is a such to some extent big machine / prolonged use at a high speed ] becomes important from the magnitude of a developer, or the problem of weight. Generally, carbon black etc. colored the toner of a 2 component development method, and most others consist of binding resin.

[0007] Therefore, since a toner particle does not have the force of adhering to a carrier particle lightly again in addition to electrostatic force, scattering of a toner may especially be caused in the development in a high speed, dirt, such as an optical lens, and manuscript glass, the conveyance section, may be produced in long-term use, and the stability of a copy image may be spoiled. Then, while making the magnetic substance contain in a toner and making a toner heavy, as it adheres to a magnetic carrier particle also in magnetic force in addition to electrostatic force, the developer which prevented toner scattering is also put in practical use. As mentioned above, the toner containing the magnetic substance is increasing importance increasingly.

[0008] Moreover, as for printer equipment, that LED and a LBP printer had become the mainstream of the latest commercial scene, and were [ that ] 240,300dpi high resolution, i.e., conventionally, as a direction of technical is being set to 400,600,800dpi. Therefore, in connection with this, highly minute-ization has been required more also for the development method. Moreover, advanced features are progressing also in the copying machine, therefore it is progressing towards digitization. Since this direction has the main approach of forming an electrostatic-charge image by laser, it is progressing in the high resolution direction too, high resolving and a high definition development method are required like a printer also here, and the toner with a small particle size is proposed in JP,1-112253,A and JP,2-284158,A.

[0009] Moreover, although the magnetic developer which carried out external addition of the black titanium oxide is proposed in JP,60-142354,A on the front face, since resistance falls too much, it is not desirable.

[0010] In addition, recently, primary electrification and the imprint process using an electrification roller are becoming in use from primary electrification and the imprint process of having used the corona discharge currently used from the former from a viewpoint of environmental protection.

[0011] An electrical potential difference is specifically impressed to the conductive roller which is an electrification member, this roller is contacted to the photo conductor which is the charged body-ed, and a photo conductor front face is electrified in predetermined potential. For example, when sensitized paper is charged by using the roller which covered the dielectric which becomes rodding from nylon or a polyurethane rubber in JP,50-13661,B, low-battery impression is enabled.

[0012] Moreover, the electrostatic-charge image supporter it runs in JP,59-46664,A in the shape of [, such as the shape of a rotation cylindrical and an endless belt, ] endless is used, the pressure welding of the imprint equipment which impressed bias is carried out to this, and what was constituted so that imprint material might be passed among these both and the developer image by the side of an electrostatic-charge image supporter might be imprinted on imprint material is already proposed.

[0013] However, in the imprint method which does not use such corona discharge, since an imprint member is contacted by the photo conductor through imprint material, such as paper, at the time of an imprint, in case the developer image formed on the photo conductor is imprinted to imprint material, the pressure welding of the developer image is carried out, and there is a problem of an omission etc. during the so-called imprint which a partial poor imprint produces.

[0014] Moreover, by the electrification method using a primary electrification roller, since few developers which passed through the cleaner adhere to an electrification roller and a pressure welding is carried out to a photo conductor, it is easy to generate the developer welding to a photo conductor.

[0015] These problems are problems which must be solved in order to obtain high resolving and the highly minute image described previously.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, the place made into the purpose of this invention \*\* Also in offering the magnetic developer and the image formation approach of of high resolving and highly minute repeatability faithful to faithfulness [ a manuscript ] and faithfulness [ a signal ], i.e., a latent image, and the copy process which does not use \*\* corona electrical charging offering the magnetic developer and the image formation approach that there is no phenomenon of an omission during an imprint, or these phenomena are controlled, and \*\* -- many -- it is in offering the magnetic developer and the image formation approach of several sheets which also set to \*\*\*\* and the developer welding to a photo conductor does not generate.

[0017]

[Means for Solving the Problem and its Function] In the 1 component magnetism developer which added hydrophobic silicic-acid pulverized coal to the toner particle to which the above-mentioned purpose contains binding resin, magnetic powder, and black titanium oxide at least When 5 - 60 weight section and the amount of black titanium oxide are 0.2 - 20 weight sections and 4-10 micrometers and the amount of magnetic substance make [ weighted mean particle size ] |Qd| the absolute value of 2

component TORIBO of this magnetic developer to the binding resin 100 weight section, It found out being attained by the 1 component magnetism developer which is  $100 \geq |Qd| \geq 40 \text{ microc/g}$ .

[0018] Moreover, in the image formation approach of developing negatives by making a photo conductor and the developer support which supports a developer layer countering, while using the above-mentioned developer as this developer When this developer support is covered with the resin layer containing a conductive particle and makes  $|Qm|$  the absolute value of TORIBO by this developer bearing body top suction method, it is  $14 \geq |Qd|/|Qm| \geq 3.5$  more preferably [ it is desirable and ] than  $15 \geq |Qd|/|Qm| \geq 2.5$ .

[0019] The measuring method of Qd in this invention and Qm is explained using the amount measuring device of frictional electrifications of drawing 2.

[0020] About measurement of Qd, using EFV 200/300 (Powdertech make) as a carrier, first, the mixture which added 0.5g of developers to carrier 9.5g is put into the bottle made from the polyethylene of 50-100ml capacity, and it shakes by the hand 50 times.

[0021] Subsequently, under 23 degrees C / 60% environment of relative humidity, said mixture 1.0-1.2g is put into the metal measurement container 22 which has the screen 23 of 500 meshes in a bottom, and it covers with the metal free wheel plate 24. Weight of the measurement container 22 whole at this time is made into \*\*\*\* W1 (g). Next, in the suction machine 21 (the part which touches the measurement container 22 is an insulator at least), it draws in from the suction opening 27, the airflow control valve 26 is adjusted, and the pressure of a vacuum gauge 25 is set to 250mmAq(s).

[0022] Suction is performed for 1 minute in this condition, and suction removal of the developer is carried out. Potential of the electrometer 29 at this time is set to V (volt). 28 is a capacitor and sets capacity to C (micro F) here. Moreover, weight of the measurement container 22 whole after suction is made into \*\*\*\* W2 (g). The amount Qd (muc/g) of frictional electrifications of this developer is calculated like a bottom type.

[0023]  $Qd = CV / (W1 - W2)$

About measurement of Qm, metal suction opening which met the configuration of a developer support front face instead of the metal free wheel plate 24 is attached using the measurement container which has an extraction thimble instead of a 500-mesh screen, suction force is adjusted and a developer is attracted so that the developer layer on a developer support front face can be attracted uniformly without excess and deficiency. It is calculated by  $Qm = \text{valve flow coefficient} / M$ , using as M (g) developer weight attracted at this time.

[0024] Weighted mean particle size in the magnetic developer concerning this invention 4-10 micrometers (preferably 4.5-9 micrometers), The amount of magnetic substance receives the binding resin 100 weight section. 5 - 60 weight section (preferably 15 - 45 weight section), Black titanium oxide is 0.2 - 20 weight section (preferably 2 - 10 weight section). High resolving and a high definition are attained by the image formation approach using the magnetic developer and this whose above-mentioned Qd(s) and Qm(s) are  $100 \geq |Qd| \geq 40 \text{ microc/g}$  and  $15 \geq |Qd|/|Qm| \geq 2.5$  (preferably  $14 \geq |Qd|/|Qm| \geq 3.5$ ), Although the reason for taking effect to an omission during an imprint is not clear, in this invention \*\* The faithful migration to the electrostatic latent image of the developer particle by the suitable adhesion force to the suitable electrostatic cohesive force and developer support of a developer particle on developer support,